

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011732806 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1998-149716/ 199814

XRAM Acc No: C98-048806

XRPX Acc No: N98-118812

Polymerised toner manufacture for electrophotographic/electrostatic image forming apparatus - involves performing suspension polymerisation at predetermined polymerisation temperature

Patent Assignee: JAPANESE GEON CO LTD (JAPG )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10020548	A	19980123	JP 96197072	A	19960708	199814 B
JP 3336862	B2	20021021	JP 96197072	A	19960708	200272

Priority Applications (No Type Date): JP 96197072 A 19960708

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 10020548	A	8	G03G-009/087	
-------------	---	---	--------------	--

JP 3336862	B2	7	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 10020548
------------	----	---	--------------	-----------------------------------

Abstract (Basic): JP 10020548 A

The method involves forming polymerised toner (6) which includes a polymerisation initiator and a colouring polymer grain. A polymerised monomer composition includes a polymerised monomer and a polymerised coolant suspended in a water dispersion medium which contains a distributed stabiliser. Non-aromatic group organic peroxide of molecular weight 250 or less is used as the polymerisation initiator. The suspension polymerisation is performed at a polymerisation temperature of 75-100 deg. C.

ADVANTAGE - Inhibits breakdown of polymerisation initiator and residual monomer. Produces odourless polymerised toner. Improves printing quality, image formation quality.

Dwg.1/1

Title Terms: POLYMERISE; TONER; MANUFACTURE; ELECTROPHOTOGRAPHIC; ELECTROSTATIC; IMAGE; FORMING; APPARATUS; PERFORMANCE; SUSPENSION; POLYMERISE; PREDETERMINED; POLYMERISE; TEMPERATURE

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/087

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-B05; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C5

Polymer Indexing (PS):

```
<01>
*001* 018; P0000; L9999 L2675 L2506
*002* 018; ND01; ND03; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q8651 Q8606; K9416;
      B9999 B5356 B5276
*003* 018; D01 F48; C999 C000-R
```

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-20548

(43)公開日 平成10年(1998)1月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 9/087

識別記号

府内整理番号

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平8-197072

(22)出願日 平成8年(1996)7月8日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 太田 信保

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(72)発明者 小川 徳大

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(74)代理人 弁理士 西川 繁明

(54)【発明の名称】 重合トナーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 懸濁重合法により、重合開始剤の分解物や残存モノマーなどの量を抑制し、臭気のない重合トナーを製造する方法を提供すること。

【解決手段】 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性单量体と着色剤とを含有する重合性单量体組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより着色重合体粒子からなる重合トナーを製造する方法において、重合開始剤として分子量250以下の非芳香族系有機過酸化物を用い、かつ、重合温度75～100°Cの範囲内で懸濁重合を行うことを特徴とする重合トナーの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性单量体と着色剤とを含有する重合性单量体組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより着色重合体粒子からなる重合トナーを製造する方法において、重合開始剤として分子量250以下の非芳香族系有機過酸化物を用い、かつ、重合温度75～100°Cの範囲内で懸濁重合を行うことを特徴とする重合トナーの製造方法。

【請求項2】 重合開始剤が、10時間半減期温度が60～85°Cの非芳香族系有機過酸化物である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 非芳香族系有機過酸化物が、サクシニックパーオキサイド、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、及びt-ブチルパーオキシソブチレートからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1または2記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等において用いられる静電荷像現像用トナーの製造方法に関し、さらに詳しくは、懸濁重合法により、重合開始剤の分解物や残存モノマー量を抑制し、印字中での臭気のない重合トナーを製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、電子写真装置や静電記録装置等において、電気的または磁気的潜像は、トナーによって顕像化されている。例えば、電子写真法では、感光体上に静電荷像（潜像）を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像して、トナー画像を形成している。トナー画像は、通常、紙等の転写材上に転写され、次いで、加熱等の方法で定着させている。静電荷像現像に使用されるトナーは、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帶電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別して粉碎法と懸濁重合法がある。粉碎法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帶電制御剤、オフセット防止剤などを溶融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉碎、分級することによりトナーを製造している。粉碎法によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。例えば、溶融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉碎し、分級できるものでなければならない。この要請から、溶融混合した組成物は、充分に脆くせざるを得ない。このため、実際に上記組成物を粉碎して粒子にする際に、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとすると、例えば、粒径5μm以下の微粉と20μm以上の粗粉を分級により除去しなけ

ればならず、収率が非常に低くなるという欠点がある。また、粉碎法では、着色剤や帶電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼす。

【0003】近年、これらの粉碎法における問題点を克服するために、懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案され、実施されている。懸濁重合法では、一般に、重合性单量体、着色剤、帶電制御剤、オフセット防止剤、重合開始剤などを均一に溶解または分散せしめた单量体組成物を、分散安定剤を含有する水または水を主体とする水系分散媒体中に投入し、高剪断力を有する混合装置を用いて分散し、单量体組成物を微小な液滴として造粒した後、重合して着色重合体粒子（すなわち、重合トナー）を形成している。懸濁重合法では、低粘度の液体状单量体中に着色剤などを分散させるため、樹脂中にこれらの配合剤を添加する粉碎法に比べて、充分な均一分散性が確保される。また、懸濁重合法では、極めてシャープな粒径分布を有する重合トナーを高収率で得ることができる。この重合トナーは、球形で表面が均一であり、良好な現像特性を示す。

【0004】ところが、懸濁重合法による重合トナーには、残存モノマーや低揮発分などが含まれており、臭気が強いという問題があり、特に、印字途中で刺激のある臭気を発し、不快感を与えるという問題があった。また、残存モノマー量が多いと、感光体へのフィルミングが発生し易い。従来、残存モノマー量を少なくし、臭気を抑制する方法として、例えば、重合性单量体に脱水処理したカーボンブラックを添加し、これを加熱重合させて転化率40%以下のプレポリマーを作製し、次いで、該プレポリマーをラジカル重合開始剤を含む懸濁水溶液中に加えて、残留重合性单量体が0.5%以下になるまで懸濁重合させる方法が提案されている（特開昭60-243664号公報）。しかし、この方法は、プレポリマーを調製する工程が必要であり、工程が煩雑である。

【0005】また、懸濁重合後、得られる樹脂のガラス転移点以上の温度で加熱し、重合終了時の水量に対して5～50重量%の水を留去することにより、樹脂中の残存モノマーを200ppm以下とする方法が提案されている（特開昭64-70765号公報）。しかし、この方法は、脱水工程が必要であり、工程が煩雑であるだけではなく、脱水にエネルギーを必要とし、さらには、脱水中に重合体粒子が凝集し易いという欠点がある。実際には、この方法で得られた樹脂に、カーボンブラックや荷電制御剤などを溶融混練し、粉碎、分級してトナー粒子を得ており、該公報には、懸濁重合法による着色重合体粒子の製造例は示されていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、懸濁重合法により、重合開始剤の分解物や残存モノマーなど

の量を抑制し、臭気のない重合トナーを製造する方法を提供することにある。本発明の他の目的は、懸濁重合法により、初期の印字品質が良好で、連続印字での画質の安定性にも優れ、感光体に対するフィルミングのない重合トナーを提供することにある。本発明者らは、前記從来技術の有する問題点を克服するために銳意研究した結果、懸濁重合法による重合トナーの製造工程において、重合開始剤として、特定の有機過酸化物を選択して使用し、かつ、重合温度を特定の範囲内に調整して懸濁重合を行うことにより、臭気の発生や感光体に対するフィルミングが顕著に抑制された重合トナーの得られることを見いだした。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性单量体と着色剤とを含有する重合性单量体組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより着色重合体粒子からなる重合トナーを製造する方法において、重合開始剤として分子量250以下の非芳香族系有機過酸化物を用い、かつ、重合温度75～100℃の範囲内で懸濁重合を行うことを特徴とする重合トナーの製造方法が提供される。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、少なくとも重合性单量体及び着色剤を含有する重合性单量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、攪拌して液滴粒子を造粒し、次いで、昇温して懸濁重合することにより、重合トナーを製造する。重合開始剤としては、分子量250以下の非芳香族系有機過酸化物を用い、かつ、重合温度75～100℃の範囲内で懸濁重合を行う。

#### 【0009】重合性单量体

本発明で使用する重合性单量体としては、ビニル基を有する单量体が好ましく使用される。重合性单量体の具体例としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -クロロスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル单量体類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の不飽和(メタ)アクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケト

ン、メチルイソプロオペニルケトン等のビニルケトン類；2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、N-ビニルビロリドン等の含窒素ビニル化合物；ブタジエン、イソブレン等の共役ジオレフィン類；等を挙げることができる。これらの重合性单量体は、それぞれ単独、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。なお、单量体中には、重合禁止剤を共存させてもさせなくてよい。

【0010】これらのビニル系单量体と共に、架橋性单量体、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体などの芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートなどのジ-またはトリーエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N, N-ジビニルアミリン、ジビニルエーテル、ジビニルサルファイド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物、及び3個以上のビニル基を有する化合物を1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの架橋性单量体は、重合開始前、あるいは、重合の途中で添加することができ、全单量体中、通常、0～20重量%、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

#### 【0011】着色剤

本発明で使用する着色剤としては、例えば、カーボンブラック、ニグロシンベース、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、オリエントオイルレッド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオクサレート、ローダミンB、クリスタルバイオレット等の顔料及び染料を挙げができる。染顔料は、重合性单量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部の割合で用いられる。カーボンブラックとしては、一次粒子の粒径が20～80m $\mu$ のもの、及び/またはpH7以上のものが好ましい。また、着色剤として、酸化チタン、二酸化ケイ素、酸化亜鉛等の金属酸化物；鉄、コバルト、ニッケル、三二酸化鉄、四三酸化鉄、酸化鉄マンガン、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；なども適量の範囲で使用することができる。これらの金属酸化物や磁性粉を着色剤として使用する場合には、1 $\mu$ m以下の微粒子を用いることが好ましい。

#### 【0012】重合開始剤

本発明では、重合開始剤として分子量250以下の非芳香族系有機過酸化物を使用する。非芳香族系有機過酸化物は、10時間半減期温度が60～85℃のものが好ましい。このような非芳香族系有機過酸化物としては、例えば、サクシニックパーオキサイド、 $t$ -ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、 $t$ -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、 $t$ -ブチルパーオキシ

ソブチレートなどを挙げることができる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。本発明者らの研究結果によれば、アゾ系開始剤は、臭気が強く使用し難い。また、ベンゾイルパーオキサイドなどの芳香族系有機過酸化物は、カーボンブラックなどの着色剤と反応して、重合反応が阻害され、残存モノマー量が多くなりすぎる。非芳香族系有機過酸化物であっても、分子量が250を越えるものは、重合開始剤の分解物の分子量が大きくなり、反応終了後に乾燥しても飛ばず、揮発成分量が増え、残存モノマー量も低減されず、印字途中での臭気が強くなる。

【0013】非芳香族系有機過酸化物は、10時間半減期温度が好ましくは60～85℃、より好ましくは65～80℃のものが望ましい。ここで、10時間半減期温度とは、有機過酸化物の半減期が10時間となる温度を意味する。10時間半減期温度が60℃未満では、重合温度が低くなり、残存モノマー量が増える。10時間半減期温度が85℃を越えると、重合温度が100℃を越え、重合容器を耐圧容器にする必要が生じる。重合開始剤は、重合性单量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部の割合で用いられる。重合開始剤は、油溶性であるため、重合性单量体組成物中に添加することができるが、場合によっては、該組成物の造粒工程終了後の懸濁液に添加することもできる。

#### 【0014】各種添加剤

重合性单量体組成物には、帯電制御剤、分子量調整剤、離型剤などを添加することができる。帯電制御剤としては、ニグロシン染料、モノアゾ染料、含金染料、亜鉛ヘキサデシルサクシネット、ハフト工酸のアルキルエステルまたはアルキルアミド、ニトロフミン酸、N,N'-テトラメチルジアミンベンゾフェノン、N,N'-テトラメチルベンジジン、トリアジン、サリチル酸金属錯体、第4級アンモニウム塩とナフトースルホン酸との造塩化合物などを挙げることができる。帯電制御剤は、重合性单量体100重量部に対して、通常、0.01～5重量部、好ましくは0.05～3重量部の割合で用いられる。

【0015】分子量調整剤としては、例えば、n-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは、重合の途中で添加することができる。分子量調整剤は、重合性单量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレン等の低分子量ポリオレフィン類を挙げることができる。離型剤は、重合性单量体100重量部に対し

て、通常、0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部の割合で用いられる。着色剤のトナー粒子中への均一分散化を目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の滑剤；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを重合性单量体組成物中に存在させてよい。このような滑剤や分散助剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000～1/50程度の割合で用いられる。

#### 【0016】懸濁重合法

重合性单量体組成物は、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、攪拌して液滴粒子を造粒し、次いで、昇温して懸濁重合する。本発明では、水系分散媒体として、水または水を主成分とする水性液体を用いることができる。分散安定剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子類；リン酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の難水溶性金属化合物；珪酸等の無機高分子物質；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；等を挙げることができる。これらの中でも、難水溶性金属化合物が好ましい。また、分散安定剤として、水溶性多価金属塩（例、塩化マグネシウム）と水酸化アルカリ金属塩（例、水酸化ナトリウム）との水相中での反応により生成する難水溶性の水酸化金属塩コロイドを用いることができる。

【0017】分散安定剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。分散安定剤は、水系分散媒体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは0.5～18重量部の割合で用いられる。本発明において、重合性单量体組成物と水系分散媒体との割合は、特に限定されないが、分散媒体中での造粒のし易さや重合反応中の粒子の分散安定性を考慮すると、系中の重合性单量体組成物の濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～40重量%、より好ましくは20～35重量%程度となる範囲が好ましい。

【0018】造粒し重合性单量体組成物は、次いで、昇温して懸濁重合させるが、その際の重合温度は、75～100℃、好ましくは80～95℃の範囲内とする。重合温度が100℃を越えると、耐圧性の反応容器が必要となり、設備費が高くなり、操作も煩雑で、危険性も増大する。重合温度が75℃未満では、重合開始剤の分解物や残存モノマー量が多くなり、印字途中での臭気が問題となる。懸濁重合反応終了後、通常、酸洗い、水洗などにより重合体粒子表面に残留している分散安定剤を除去し、かかる後、脱水、乾燥することにより重合トナーを回収する。重合トナーの体積平均粒径は、通常、1～50μm、好ましくは5～30μm、より好ましくは2～20μmである。重合トナーには、コロイダルシリカ

などの流動化剤を外添することができる。

【0019】**画像形成装置**

本発明の重合トナーは、電子写真法を利用した画像形成装置において用いられる。本発明の重合トナーは、特に、非磁性一成分現像剤として、非磁性一成分現像方式による画像形成手段において好適に用いられる。図1に、画像形成装置の一例の断面図を示す。この画像形成装置では、像担持体としての感光体ドラム3が矢印方向に回転自在に装着されている。感光体ドラム3の表面には、光導電層2が設けられている。光導電層は、例えば、有機系感光体、セレン感光体、酸化亜鉛感光体、アモルファスシリコン感光体などで構成される。感光体ドラムの周囲には、その周方向に沿って、帯電ロール12などの帯電手段、潜像形成手段1、現像ロール4などを備えた現像手段、転写手段9などが配置されている。帯電ロール12の手前の位置に、クリーニング装置を配置してもよい。帯電手段12は、感光体ドラム表面をプラスまたはマイナスに一様に帯電する作用を担い、図1に示す帯電ロール12以外に、例えば、コロナ放電装置、帯電ブレードなどを用いることもできる。潜像形成手段1は、画像信号に対応した光を、一様に帯電された感光体ドラム表面に所定のパターンで照射して、被照射部分に静電潜像を形成する（反転現像方式）か、あるいは、光が照射されない部分に静電潜像を形成する（正規現像方式）作用を行う。潜像形成手段1は、例えば、レーザー装置と光学系との組み合わせ、あるいはLEDアレイと光学系の組み合わせなどにより構成される。

【0020】現像手段は、感光体ドラム表面に形成された静電潜像にトナー（現像剤）を付着させる作用を行い、通常、現像ローラ4、現像ローラ用ブレード5、現像剤収容手段7、及び現像剤供給手段8（供給ローラ）を備えている。現像剤収容手段には、トナー6が収容されている。現像ローラ4は、感光体ドラム3に対向して配置されており、通常、その一部が感光体ドラム表面に接触するように近接して配置され、感光体ドラムとは反対方向に回転するようにしてある。現像ローラ4を回転させると、摩擦による静電気力などによりトナー6が外周に付着する。現像ローラ用ブレード5は、現像ローラ4の外周に当接し、トナー層の層厚を規制する。反転現像方式では、感光体ドラムの光照射部にのみトナーを付着させ、正規現像方式では、光非照射部にのみトナーを付着させるように、現像ローラ4と感光体ドラム3との間にバイアス電圧が印加される。

【0021】転写手段9は、感光体ドラム表面のトナー像を転写紙などの転写材10に転写するためのものであり、転写ローラ以外に、コロナ放電装置、転写ベルトなどを使用することができる。転写材上のトナー像は、加熱ローラ11などの定着手段により加熱定着される。図1には、現像と同時にクリーニング作用を行う方式の画像形成装置が示されているが、必要ならば、クリーニン

グブレードなどのクリーニング手段を配置してもよい。したがって、本発明によれば、前記製造方法により得られた重合トナー、及び該重合トナーを収容する収容手段を備えた前記の如き画像形成装置が提供されることになる。

【0022】

【実施例】以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げてより具体的に説明する。なお、以下の例において、部及び%は、特に断りのない限り、重量基準である。

【0023】【実施例1】スチレン70部、ブチルメタクリレート30部、低分子量ポリプロピレン2部、カーボンブラック（キャボット社、商品名リーガル99R）7部、Cr系染料（保土ヶ谷化学社、商品名TRH）1部、及び重合開始剤としてサクシニックパーオキサイド6部を室温のポールミルで分散を行い、均一混合液を得た。次に、上記混合液を、リン酸カルシウム4部を微細に分散した純水350部に添加し、次いで、pH9以上の条件下に、ローターステー型ホモミキサーにより高剪断攪拌を行い、上記混合液を水中に微細化して分散させた。次に、この分散液を攪拌翼を備えた反応器に入れ、80°Cで6時間、攪拌下に重合した。このようにして得られた重合体の分散液を、酸洗、水洗を十分に行った後、分離、乾燥して平均粒径8μmの重合トナーを得た。

【0024】上記重合トナー100部に、流動化剤として疎水性シリカ0.3部を外添し、非磁性トナーを調製した。次に、上記非磁性トナーを用い、図1に示す基本的な構成を有する画像形成装置であって、感光体2として有機系感光体を用い、現像ロール4は金属芯の導電性支持体の外周面にゴム系のトナー担持層を設けたものを用い、現像ローラ用ブレード（トナー層厚規制部材）5としてウレタン系のゴムを使用した接触現像方式の現像器を有する画像形成装置により、画像評価を実施した。得られた画像は、画像濃度が高く、地肌汚れ、ちり、ムラのない鮮明なものであり、2万枚の連続印字においても安定した画像が得られた。トナーの水分量が0.1%、揮発成分が1.2%、残存モノマー量が380ppmと少なく、印字中において、臭いも気にならなかった。

【0025】【実施例2】実施例1において、重合開始剤として、サクシニックパーオキサイド6部に代えて、ヒペキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート5.6部を用い、重合温度を90°Cに変更したこと以外は、実施例1と同様にして重合トナーを得た。この重合トナー100部に、流動化剤として疎水性シリカ0.5部を外添し、非磁性トナーを調製した。次に、この非磁性トナーを用い、実施例1と同様な画像形成装置を用いて画像評価を行った。得られた画像は、画像濃度が高く、地肌汚れ、ちり、ムラがなく、鮮明なものであり、2万枚の連続印字においても安定した画質が得られた。トナー

の水分量が0.1%、揮発成分が0.8%、残存モノマー量が300 ppmと少なく、印字中において、臭いも気にならなかった。

【0026】[実施例3] 実施例1において、重合開始剤として、サクシニックパーオキサイド6部に代えて、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート5部を使用し、重合温度を90°Cに変更したこと以外は、実施例1と同様な方法で重合トナーを得た。この重合トナー100部に、流動化剤として疎水化シリカ0.5部を外添し、非磁性トナーを調製した。次に、上記非磁性トナーを用い、実施例1と同様な画像装置を用いて画像評価を行った。得られた画像は、画像濃度が高く、地肌汚れ、ちり、ムラがなく、鮮明なものであり、2万枚の連続印字においても安定して画像が得られた。トナーの水分量が0.1%、揮発成分が1.1%、残存モノマー量が360 ppmと少なく、印字中において、臭いも気にならなかった。

【0027】[実施例4] 実施例1において、重合開始剤として、サクシニックパーオキサイド6部に代えて、t-ブチルパーオキシソブチレート6.8部を使用し、重合温度を95°Cに変更したこと以外は、実施例1と同様な方法で重合トナーを得た。この重合トナー100部に、流動化剤として疎水化シリカ0.5部を外添し、非磁性トナーを得た。次に、この非磁性トナーを用い、実施例1と同様な画像形成装置を用いて画像評価を行った。得られた画像は、画像濃度が高く、地肌汚れ、ちり、ムラがなく、鮮明なものであり、2万枚の連続印字においても安定して画像が得られた。トナーの水分量が0.2%、揮発成分が1.0%、残存モノマー量が340 ppmと少なく、印字中において、臭いも気にならなかった。

【0028】[比較例1] 実施例1において、重合開始剤として、サクシニックパーオキサイド6部に代えて、2,2'-アゾビス(2-メチルブロピオニトリル)4部を使用し、さらに重合温度を85°Cに変更したこと以外は、実施例1と同様な方法で重合トナーを得た。この重合トナー100部に、流動化剤として疎水化シリカ0.5部を外添し、非磁性トナーを調製した。次に、この非磁性トナーを用い、実施例1と同様な画像形成装置を用いて画像評価を行った。得られた画像は、画像濃度が高く、地肌汚れ、ちり、ムラがなく、鮮明なものであった。しかし、トナーの水分量が0.1%、加熱減量2.6%、残存モノマー量が1600 ppmと多く、印字中において、刺激が強い臭気がして、印字を継続する

ことができなかった。

【0029】[比較例2] 実施例1において、重合開始剤として、サクシニックパーオキサイド6部に代えて、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート5.6部を使用し、さらに重合温度を85°Cに変更したこと以外は、実施例1と同様な方法で重合トナーを得た。この重合トナー100部に、流動化剤として疎水化シリカ0.5部を外添し、非磁性トナーを得た。次に、この非磁性トナーを用い、実施例1と同様な画像形成装置を用いて画像評価を行った。得られた画像は、画像濃度が高く、地肌汚れ、ちり、ムラがなく、鮮明なものであった。しかし、トナーの水分量が0.1%、揮発成分が3.0%、残存モノマー量が1600 ppmと多く、印字中において、我慢できないほど臭気の刺激が強かった。

【0030】[比較例3] 実施例1において、重合開始剤として、サクシニックパーオキサイド6部に代えて、ベンゾイルパーオキサイドを6.7部を使用し、さらに重合温度を90°Cに変更したこと以外は、実施例1と同様な方法で重合トナーを得た。この重合トナー100部に、流動化剤として疎水化シリカ0.5部を外添し、非磁性トナーを調製した。次に、この非磁性トナーを用い、実施例1と同様な画像形成装置で画像評価を行った。得られた画像は、画像濃度が高く、地肌汚れ、ちり、ムラがなく、鮮明なものであった。しかし、トナーの水分量が0.1%、揮発成分が2.8%、残存モノマー量が1700 ppmと多く、印字中において、我慢できないほど臭気の刺激が強かった。

【0031】[比較例4] 実施例1において、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド6.7部を使用し、更に、重合温度70°Cで30時間の重合条件に変更したこと以外は、実施例1と同様な方法で重合トナーを得た。この重合トナー100部に、流動化剤として疎水化シリカ0.5部を外添し、非磁性トナーを調製した。次に、この非磁性トナーを用い、実施例1と同様な画像形成装置を用いて画像評価を行った。得られた画像は、画像濃度が高く、地肌汚れ、ちり、ムラがなく、鮮明なものであった。しかし、トナーの水分量が0.1%、揮発成分が4.5%、残存モノマー量が2500 ppmと多く、印字中に我慢できないほど臭気の刺激が強かった。これらの結果を一括して、表1に示す

【0032】

【表1】

	重合開始剤			重合 温度 (°C)	トナー			印字 品質
	種類	分子量	10時間半 減期温度 (°C)		水分量 (%)	加熱 減量 (%)	残存モノマー <sup>(ppm)</sup>	
実施例1	サクシニックバーオキサイド	234	66	80	0.1	1.2	380	○ ○
実施例2	ヒ-ペキシルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート	244	70	90	0.1	0.8	300	○ ○
実施例3	ヒ-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート	216	72	90	0.1	1.1	360	○ ○
実施例4	ヒ-ブチルバーオキシイソブチレート	160	77	95	0.1	1.0	340	○ ○
比較例1	2,2'-ア'ビス(2-メチルプロピオニトリル)	164	—	85	0.1	2.6	1600	✗ ○
比較例2	1,1,3,3-テトラメチルブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート	272	65	85	0.1	3.0	1600	✗ ○
比較例3	ベソソイカルバーオキサイド	242	74	90	0.1	2.8	1700	✗ ○
比較例4	ベソソイカルバーオキサイド	242	74	70	0.1	4.5	2500	✗ ○

## 【0033】(脚注)

(1) 重合トナーの水分量は、カールフィッシャー水分計で測定した。

(2) 重合トナーの加熱減量は、105°Cで1時間の重量変化率を測定した。

(3) 重合トナーの臭気は、10人の人をランダムに選択し、半分以上の人気が臭気を感じたときを×とし、1人もいなければ○とした。

(4) 重合トナー中の残存モノマー量は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。10m1のメスフラスコに試料の重合トナー0.2gを精秤し、メタノールを標線まで加えた後、5時間浸透させた。次いで、遠心分離にて不溶分を沈殿させた後、上澄み液1μlをGC-MSに注入して、モノマー分析を行った。GC-MS条件を下記に記す。

カラム：HP-1、0.25mm×30mm、1μm  
オーブン：50°Cから昇温速度10°C/分で260°Cに昇温

INJ. : 220°C

DET. : 260°C

(5) 印字品質は、画像濃度が高く、地肌汚れ、ちり、ムラがなく、鮮明な場合を良好(○)と評価した。

## 【0034】

【発明の効果】本発明によれば、懸濁重合法により、重合開始剤の分解物や残存モノマーなどの量を抑制し、臭気のない重合トナーを製造する方法が提供される。本発明の製造方法によれば、初期の印字品質が良好で、しかも連続印字での画質の安定性にも優れ、感光体に対するフィルミングのない重合トナーが提供される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の重合トナーを適用するための画像形成装置の一例の断面図である。

## 【符号の説明】

- 1: 潜像形成手段
- 2: 光導電層(感光体)
- 3: 感光体ドラム
- 4: 現像ロール
- 5: 現像ローラ用ブレード(トナー層厚規制部材)
- 6: トナー
- 7: 現像剤収容手段
- 8: 供給ローラ
- 9: 転写ロール
- 10: 転写材(転写紙)
- 11: 加熱ローラ
- 12: 帯電ロール

【図1】

